

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

A

(11)Publication number : 2000-093795

(43)Date of publication of application : 04.04.2000

(51)Int.Cl.

B01J 23/62

(21)Application number : 10-264710

(71)Applicant : NISSAN MOTOR CO LTD

(22)Date of filing : 18.09.1998

(72)Inventor : KAMIJO MOTOHISA
YAMAMOTO SHINJI

(54) CATALYST FOR CLEANING EXHAUST GAS

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a catalyst for cleaning an exhaust gas which is capable of upgrading the NO_x cleaning performance under a lean atmosphere, compared to a conventional catalyst which does not show a sufficient activity, due to the effective working of an NO_x absorbent of an alkali metal or alkaline earth metal.

SOLUTION: This catalyst for cleaning an exhaust gas comprises at least, one kind of element selected from the group of an alkali metal and an alkaline earth metal, and a noble metal, borne on a compound oxide carrier of a metal oxide represented by the formula: M₂O₃ (wherein, M is at least, one kind of element selected from the group of gallium, indium and yttrium) and Al₂O₃. This catalyst may comprise at least, one kind of element selected from the group of the alkali metal and the alkaline earth metal, and the noble metal, borne on the compound oxide carrier of the metal oxide represented by the formula: M₂O₃ (wherein, M is at least, one kind of element selected from the group of gallium, indium and yttrium), Al₂O₃ and at least, one element selected from the group of the alkali metal and the alkaline earth metal.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection]multiple oxide
support

*** NOTICES ***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] this invention relates to the catalyst for exhaust air gas cleanups which is especially excellent in the purification performance of NOx under hyperoxia atmosphere about the catalyst for exhaust air gas cleanups which purifies the hydrocarbon (HC), carbon monoxide (CO), and nitrogen oxide (NOx) in the exhaust gas discharged from internal combustion engines, such as a gasoline, a Diesel motorcar, and a boiler.

[0002]

[Description of the Prior Art] In recent years, from **** of the exhaustion problem of petroleum resources, and a global warming problem, realization of a low mpg automobile is expected and development of a lean combustion automobile is desired especially to the gasoline automobile. In a lean combustion automobile, the exhaust gas atmosphere at the time of a lean combustion run turns into hyperoxia atmosphere ("lean atmosphere" is called hereafter) compared with a theoretical **** state (a "SUTOIKI state" is called hereafter). The influence of oxygen is superfluous when the conventional three way component catalyst is fitted in lean atmosphere to NOx. There was a problem that a cleaning effect became inadequate. For this reason, it also sets under hyperoxia atmosphere and is NOx. Development of the catalyst which can be purified was desired.

[0003] NOx [former] under lean atmosphere It is proposed, and various catalysts which raise a purification performance are divided roughly, and there are two kinds. One uses HC in exhaust gas as a reducing agent, and it is NOx. Carrying out reduction purification, another is NOx under lean atmosphere. It absorbs and is NOx under a SUTOIKI state or overfuel (rich) atmosphere. It purifies.

[0004] As a former typical thing, the catalyst which supported copper (Cu) to the zeolite at JP,63-100919,A is indicated, for example.

[0005] Platinum (Pt) is made to support a lanthanum which is indicated by the latter typical thing on the other hand at JP,5-168860,A, and it is NOx about a lanthanum. There is a catalyst used as an absorber.

[0006] However, the catalyst indicated by above-mentioned JP,5-168860,A is NOx. There is a problem that absorptance is inadequate and the catalyst for exhaust air gas cleanups which is the purpose which solves this problem, for example, uses alkali metal and alkaline earth metal for JP,5-261287,A, JP,5-317652,A, and JP,6-31139,A is indicated. Moreover, the catalyst for exhaust air gas cleanups containing alkali metal, alkaline earth metal, a rare earth metal, and a **** metal is indicated by JP,6-142458,A and JP,6-262040,A.

[0007] Furthermore, to JP,7-135510,A, at least one sort of elements chosen as the alumina which is support first from rare earth elements are supported, and they are next and NOx. The method of supporting the alkaline earth metal which is an absorber is indicated. In this case, when the rare earth elements and the alumina which were supported previously generate rare earth aluminum NETO, the alkaline earth metal and the alumina which were supported later are NOx. Generation of the multiple oxide of the alkaline earth metal and the alumina which are represented by barium aluminum NETO inactive for an absorption reaction is suppressed, and it is the following several 1. [Equation 1]
$$\text{BaCO}_3 + 2\text{NO}_2 + 1/2 \text{ O}_2 \rightarrow \text{Ba(NO}_3)_2 + \text{CO}_2$$
 (the main path of a NOx absorption reaction)

NOx boiled and shown Reduction of the alkaline-earth-metal carbonate which is a chemistry form important for an absorption reaction is suppressed.

[0008] Moreover, the case where an yttrium etc. is supported as an absorber is indicated by WO 93/No. 07363 public presentation official report.

[0009]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, they are NOx(es), such as Ba, even when alkaline earth metal is supported to rare earth elements and the multiple-oxide-ized alumina. NOx which cannot suppress composite-ization

with an absorber and an alumina enough, but is shown in one above. The main path of an absorption reaction is halved and it is NO_x. The problem in which the amount of absorption occurs remains. This is considered because alkali metal and alkaline earth metal have an alumina and a composite-sized plain-gauze cone property compared with rare earth elements.

[0010] therefore, the purpose of this invention -- NO_x of alkali metal or alkaline earth metal NO_x under the lean atmosphere which the absorber functioned effectively and did not show activity sufficient with the conventional catalyst. It is in raising a purification performance coming out and offering the catalyst for exhaust air gas cleanups.

[0011]

[Means for Solving the Problem] This invention persons are NO_x as a result of inquiring in order to solve the above-mentioned technical problem. As the support which supports an absorber. It is NO_x under lean atmosphere by using the multiple-oxide support containing the oxide and alumina of at least one sort of elements chosen from the group which consists of Ga, In, and Y. It found out raising absorbing power and this invention was reached.

[0012] The catalyst for exhaust air gas cleanups according to claim 1 is M₂ O₃ (however, M shows at least one sort of elements chosen from the group which consists of a gallium, an indium, and an yttrium), and aluminum₂ O₃. It is characterized by supporting at least one sort of elements chosen from the group which changes from alkali metal and alkaline earth metal to a multiple oxide, and noble metals, and changing.

[0013] The catalyst for exhaust air gas cleanups according to claim 2 is M₂ O₃ (however, M shows at least one sort of elements chosen from the group which consists of a gallium, an indium, and an yttrium) which constitutes multiple-oxide support in the catalyst for exhaust air gas cleanups given in claim 1 term, and aluminum₂ O₃. A content ratio is characterized by being M/aluminum = 5 / 95 - 50/50 in a metallic element mole ratio.

[0014] the catalyst for exhaust air gas cleanups according to claim 3 -- M₂ O₃ (however, M shows at least one sort of elements chosen from the group which consists of a gallium, an indium, and an yttrium), and aluminum₂ O₃. It is characterized by supporting at least one sort of elements chosen from the group which changes from alkali metal and alkaline earth metal to the multiple-oxide support which consists of at least one sort of elements chosen from the group which consists of alkali metal and alkaline earth metal, and noble metals, and changing.

[0015] The catalyst for exhaust air gas cleanups according to claim 4 is set for the catalyst for exhaust air gas cleanups according to claim 3. M₂ O₃ (however, M shows at least one sort of elements chosen from the group which consists of a gallium, an indium, and an yttrium) which constitutes a multiple oxide, and aluminum₂ O₃. The content ratio of at least one sort of elements chosen from the group which consists of alkali metal and alkaline earth metal is characterized by being M/aluminum / alkali metal, and/or alkaline-earth-metal = 5/95/0.1-50/50/32 in a metallic element mole ratio.

[0016]

[Embodiments of the Invention] They are noble metals and NO_x about the multiple oxide expressed with M₂ O₃-aluminum₂ O₃ (however, M shows at least one sort of elements chosen from the group which consists of a gallium (Ga), an indium (In), and an yttrium (Y)) in the catalyst for exhaust air gas cleanups of the 1st invention of this invention. It uses as support of an absorber. Ga₂ O₃ and In₂ O₃ And Y₂ O₃ from -- at least one sort of oxides chosen from the group which changes -- aluminum₂ O₃ composite-izing and being used -- NO_x NO_x with which an absorber and an alumina are represented by barium aluminum NETO etc. An inactive multiple oxide and an inactive bird clappe can be suppressed for an absorption reaction. That is, generation of the multiple oxide of alkali metal, alkaline earth metal, and an alumina can be suppressed, the reaction path shown in one above is secured, and it is sufficient NO_x. Absorbing power can be acquired.

[0017] M₂ O₃ aluminum₂ O₃ A mixed ratio has the desirable range of 5 / 95 - 50/50 at the mole ratio of a metallic element. It is NO_x if there is less M/aluminum than 5/95. Dissolution with an absorber and an alumina cannot be prevented but it is NO_x. NO_x which will be supported if absorbing power falls and 50/50 is exceeded on the other hand. The dispersibility of the crystal grain child of an absorber gets worse, and it is NO_x. Absorbing power falls.

[0018] Moreover, it sets for the catalyst for exhaust air gas cleanups of the 2nd invention of this invention, and is M₂ O₃ (however, M shows at least one sort of elements chosen from the group which consists of Ga, In, and Y), and aluminum₂ O₃. About the multiple oxide which consists of at least one sort of elements chosen from the group which consists of alkali metal and alkaline earth metal, they are noble metals and NO_x. It uses as support of an absorber. They are noble metals and NO_x about such a multiple oxide. By using as support which supports an absorber, alkali metal and/or alkaline earth metal composite-ize with support, and it is NO_x. It prevents that the function to absorb is lost.

[0019] M₂ O₃ aluminum₂ O₃ a mixing ratio with alkali metal and alkaline earth metal -- as for a rate, it is desirable that it is the range of 5/95/0.1-50/50/32 in the mole ratio of a metallic element. If M/aluminum / alkali metal, and/or alkaline earth metal are under the above-mentioned ranges, alkali metal and/or alkaline earth metal will distribute on atomic level, and the composite-sized prevention effect with support (alumina) will not be acquired enough. Moreover,

if the above-mentioned range is exceeded, alkali metal and/or alkaline earth metal are not fixed on support, but alkali metal and/or alkaline earth metal form an independent particle, and sufficient absorption is not obtained.

[0020] At least one sort chosen from the group which consists of a lithium, a potassium, sodium, a rubidium, caesium, BERIUMU, magnesium, calcium and strontium, and barium as the alkali metal which constitutes the above-mentioned multiple oxide, and an alkaline earth metal can be used. Thus, by making alkali metal and/or alkaline earth metal contain in multiple-oxide support, it is NO_x of a gaseous phase by noble metals. NO₃ oxidized and generated It becomes possible to carry out absorption maintenance promptly to up to alkali metal and/or alkaline earth metal.

[0021] For the multiple oxide as such support, per [catalyst 1L for exhaust air gas cleanups] and containing 20-300g are NO_x discharged. NO_x for carrying out absorption maintenance enough It is desirable from the point of making a catalyst supporting an absorber.

[0022] moreover, NO_x the alkali metal and/or alkaline earth metal which are supported by the above-mentioned multiple oxide as an absorber -- an oxidization operation of noble metals -- NO_x of a gaseous phase from -- NO₃ unstable in the generated gaseous phase although adsorption maintenance is carried out on a front face -- an operation of a gallium or an indium -- alkali metal and/or alkaline earth metal -- an alumina -- **** ---izing -- NO₃ It has operation of not losing maintenance capacity.

[0023] At least one sort chosen from the group which consists of a lithium, a potassium, sodium, a rubidium, caesium, BERIUMU, magnesium, calcium, barium, and strontium can be used for the alkali metal and alkaline earth metal which can be used. For the content, that they are per [catalyst 1L for exhaust air gas cleanups / 0.1-130g] are NO_x discharged. It is desirable from the point absorbed and held enough.

[0024] Furthermore, at least one sort chosen from the group which consists of platinum, palladium, and a rhodium as noble metals supported by the above-mentioned support is used. By supporting these noble metals, it is NO_x of a gaseous phase. NO₃ stably fixable on an absorber It can oxidize. The content is NO_x. Although it will not be limited especially if absorbing power and the three-way-component-catalyst performance at the time of SUTOIKI are obtained per [catalyst 1L for exhaust air gas cleanups / 0.1-20g] are NO_x. It is desirable from the point of catalyst oxidization activity required in order to oxidize.

[0025] Although it can be used combining inorganic-acid salts, such as a nitrate and a carbonate, an ammonium salt, organic acid chloride, a halogenide, an oxide, sodium salt, an ammine complex compound, etc. as a metal raw material compound for catalyst manufacture used for the catalyst for exhaust air gas cleanups of this invention, it is desirable to use a water-soluble salt especially from a viewpoint which raises a catalyst performance.

[0026] M₂ O₃ used by this invention aluminum 2O₃ A multiple oxide or M₂ O₃ aluminum 2O₃ Unless it is not limited to a special method as the method of preparation of a multiple oxide with alkali metal and/or alkaline earth metal but is accompanied by the remarkable maldistribution of a component, various methods, such as a well-known coprecipitation method, a sol-gel method, and the sinking-in method, can be used.

[0027] Specifically, first, the water-soluble salt and alumina powder of M metal are mixed, M-alumina compound slurry, or the water-soluble salt of M metal and the water-soluble salt of alumina powder, alkali metal, and/or alkaline earth metal is mixed, M-alkaline earth and/or an alkaline-earth-metal-alumina compound slurry are prepared, and the coat of this slurry is carried out to a catalyst support.

[0028] NO_x of the raw material origin in order to use an alumina sol or a boehmite alumina unlike an aluminium nitrate, in case precipitation is dried and calcinated The exhaust gas and waste water treatment to an ammonium nitrate are mitigated remarkably.

[0029] Honeycomb support, metal support, etc. which have the monolith structure which can use it, choosing suitably from well-known catalyst supports as a catalyst support for example, which consists of a fireproof material are mentioned.

[0030] Although many things of quality of a cordierite, such as ceramics, are used generally [although not restricted / i is desirable to usually use it in a honeycomb configuration, and] as this honeycomb material, especially the configuration of this catalyst support is possible also for using the honeycomb which consists of metallic materials, such as ferrite system stainless steel, and may fabricate the catalyst powder itself in a honeycomb configuration further By making the configuration of a catalyst into the shape of a honeycomb, since the catalyst area of a catalyst and exhaust gas becomes large and pressure loss is also suppressed, when using as an object for automobiles etc., it is very advantageous.

[0031] Removal of water can be suitably chosen from well-known methods, such as for example, an evaporation-to-dryness method and the spray-dryer method, and can be performed. Although it is not restricted especially in order to obtain the multiple oxide used for this invention, in order to obtain a big specific surface area for forming the multiple oxide to which the added element dissolved, and supporting noble metals with sufficient dispersibility, it is desirable to

carry out by the spray dryer. Furthermore, in order that baking may form the multiple oxide to which the added element dissolved and may obtain a big specific surface area, it is desirable to carry out in air and/or under air circulation at 600 degrees C - 1100 degrees C.

[0032] The amount of the catalyst component coat layer made to adhere to honeycomb material is the total of the whole catalyst component, and per [catalyst 1L] and 50-its 400g are desirable. although it is so desirable that there are many catalyst components from the field of catalytic activity or a catalyst life, if a coat layer becomes thick too much -- HC, CO, and NOx etc. -- since it becomes poor spreading reactant gas, it stops being able to carry out the catalyst of these gas to a catalyst enough, the increase-in-quantity effect over activity will be saturated, and passage resistance of gas will also become large further. Therefore, as for coat ****, per [the above-mentioned catalyst 1L / 50g-400g] are desirable.

[0033] Subsequently, in order to support noble metals, unless it is not limited to a special method by the acquired aforementioned catalyst but the remarkable maldistribution of a component is followed on it, various methods, such as a well-known evaporation-to-dryness method, settling, the sinking-in method, and an ion-exchange method, can be used. As described above, an oxide, acetate, a hydroxide, the nitrate of the compound of the noble metals which can be used, etc. are water-soluble. When especially based on an ion-exchange method or the sinking-in method, since a noble-metals raw material is a water-soluble salt and it is used in many cases in solution, it can add an acid or a base in the solution, and can also adjust pH. By adjusting pH, further, a metaled support state can also be controlled and thermal resistance can be secured.

[0034] It is desirable to perform it in air and/or under an air current in after to sink in / dryness (for example, the temperature of the range of 400 degrees C - 700 degrees C), although especially heat treatment of the multiple oxide which supported the noble metals of this invention is not restricted.

[0035] Then, sinking-in support of alkali metal and/or the alkaline earth metal is carried out. At least one sort chosen from the group which consists of a lithium, a potassium, sodium, a rubidium, caesium, BERIUMU, magnesium, calcium, barium, and strontium as the alkali metal which can be used, and an alkaline earth metal can be used. Moreover, as described above, an oxide, acetate, a hydroxide, a nitrate, the carbonate of the compound of the alkali metal which can be used, and/or alkaline earth metal, etc. are water-soluble. It enables this to support the alkali metal and/or alkaline earth metal which are a basic element with sufficient dispersibility near the noble metals. Under the present circumstances, you may make the raw material compound of alkali metal and/or alkaline earth metal contain that it is simultaneous or separately.

[0036] That is, it sinks in and dries for the above-mentioned catalyst which supported the wash coat component, and, subsequently 200 degrees C - 600 degrees C of solution of the powder which consists of an alkali metal compound and/or an alkaline-earth-metal compound are calcinated in air and/or under air circulation. This is because it will be hard coming to form a multiple oxide even if an elevated temperature ** behind, if the raw material compound of alkali metal and/or alkaline earth metal is heat-treated at low temperature at once and it is made to contain in a coat layer with an oxide gestalt. Since an oxide gestalt and a bird clapper may not fully be able to do an alkali metal compound and an alkaline-earth-metal compound if this burning temperature is less than 200 degrees C, but a raw material salt may decompose rapidly if 600 degrees C is exceeded conversely, and support may crocodile, it is not desirable.

[0037]

[Example] Hereafter, an example and the example of comparison explain this invention.

(Example 1) In 900g of 1-% of the weight nitric-acid solution, the alumina sol obtained by carrying out mixed stirring of the boehmite alumina 10g, and activity gamma-alumina powder and nitric-acid gallium ($\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ and nH_2O) solution were supplied to the magnetic ball mill, were ground, and the gallium-alumina compound slurry was obtained. The composition ratio of the aluminum and the gallium which are contained in the slurry solid content concerned was 80:20 in the metallic element mole ratio. This slurry liquid was made to adhere to the nature monolith support of a cordierite (1L, 400 cells), it calcinated at 400 degrees C for 1 hour, and coat layer weight 100 g/L support was obtained

[0038] After sinking palladium-nitrate solution into the obtained support, it dried to it, and subsequently baking of 1 hour was performed to it at 400 degrees C among air. After sinking in and drying barium-acetate solution to the support calcinated and obtained, 400 degrees C and baking of 1 hour were performed in air. For exhaust air gas cleanups, the palladium in the support concerned and the content of barium catalyst 1L Hit, and were 2.0 g/L, and 0.3mol/L respectively.

[0039] (Example 2) The catalyst for exhaust air gas cleanups was acquired like the example 1 except using a nitric-acid indium ($\text{In}(\text{NO}_3)_3$ and nH_2O) instead of a nitric-acid gallium.

[0040] (Example 3) The catalyst for exhaust air gas cleanups was acquired like the example 1 except using a nitric-acid

- yttrium ($\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ and nH_2O) instead of a nitric-acid gallium.
- [0041] (Example 4) Instead of barium-acetate solution, the catalyst for exhaust air gas cleanups was acquired like the example 1 except using potassium carbonate solution.
- [0042] (Example 5) Instead of barium-acetate solution, the catalyst for exhaust air gas cleanups was acquired like the example 1 except using cesium-carbonate solution.
- [0043] (Example 6) Instead of barium-acetate solution, the catalyst for exhaust air gas cleanups was acquired like the example 1 except using calcium-nitrate solution.
- [0044] (Example 7) Instead of barium-acetate solution, the catalyst for exhaust air gas cleanups was acquired like the example 1 except using strontium-nitrate solution.
- [0045] (Example 8) In 900g of 1-% of the weight nitric-acid solution, the alumina sol obtained by carrying out mixed stirring of the boehmite alumina 10g, activity gamma-alumina powder and nitric-acid gallium ($\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ and nH_2O) solution, and the calcium carbonate were fed into the magnetic ball mill, were ground, and the potassium-gallium-alumina compound slurry was obtained. The composition ratio of the aluminum and the gallium which are contained in the slurry solid content concerned, and a potassium was 80:15:5 in the metallic element mole ratio. This slurry liquid was made to adhere to the nature monolith support of a cordierite (1L, 400 cells), it calcinated at 400 degrees C for 1 hour, and the support of the coat layer weight of 100g / L was obtained.
- [0046] Palladium-nitrate solution was sunk in and dried to the obtained support, and 400 degrees C and baking of 1 hour were performed in air. Furthermore, after sinking in and drying barium-acetate solution to this support, 400 degrees C and baking of 1 hour were performed in air. For exhaust air gas cleanups, the palladium in the ***** concerned and the content of barium catalyst 1L Hit, and were 2.0 g/L, and 0.3mol/L respectively.
- [0047] (Example 9) The catalyst for exhaust air gas cleanups was acquired like the example 8 except using a cesium carbonate instead of potassium carbonate.
- [0048] (Example 10) The catalyst for exhaust air gas cleanups was acquired like the example 8 except using a calcium nitrate instead of potassium carbonate.
- [0049] (Example 11) The catalyst for exhaust air gas cleanups was acquired like the example 8 except using a strontium nitrate instead of potassium carbonate.
- [0050] (Example 12) The catalyst for exhaust air gas cleanups was acquired like the example 8 except using a barium nitrate instead of potassium carbonate.
- [0051] (Example 13) The catalyst for exhaust air gas cleanups was acquired like the example 8 except setting the composition ratio of aluminum and a gallium to 95:5 by the mole ratio.
- [0052] (Example 14) The catalyst for exhaust air gas cleanups was acquired like the example 8 except setting the composition ratio of aluminum and a gallium to 50:50 by the mole ratio.
- [0053] (Example 1 of comparison) The catalyst for exhaust air gas cleanups was acquired like the example 1 except no using a nitric-acid gallium.
- [0054] (Example 2 of comparison) In 900g of 1-% of the weight nitric-acid solution, nitric-acid gallium (Ga_2O_3) powder was fed into the magnetic ball mill, was ground with the alumina sol obtained by carrying out mixed stirring of the boehmite alumina 10g, and the potassium-gallium-alumina compound slurry was obtained. This slurry liquid was made to adhere to the nature monolith support of a cordierite (1L, 400 cells), it calcinated at 400 degrees C for 1 hour, and coat layer weight 100 g/L support was obtained.
- [0055] Palladium-nitrate solution was sunk in and dried to the obtained support, and 400 degrees C and baking of 1 hour were performed in air. Furthermore, after sinking in and drying barium-acetate solution to this support, 400 degrees C and baking of 1 hour were performed in air. For exhaust air gas cleanups, the palladium in the ***** concerned and the content of barium catalyst 1L Hit, and were 2.0 g/L, and 0.3mol/L respectively.
- [0056] (Example 3 of comparison) The catalyst for exhaust air gas cleanups was acquired like the example 2 of comparison except using indium oxide (In_2O_3) instead of an oxidization gallium.
- [0057] (Example 4 of comparison) The catalyst for exhaust air gas cleanups was acquired like the example 2 of comparison except using a yttrium oxide (Y_2O_3) instead of an oxidization gallium.
- [0058] (Example 5 of comparison) The catalyst for exhaust air gas cleanups was acquired like the example 8 except no using a nitric-acid gallium.
- [0059] (Example 6 of comparison) The catalyst for exhaust air gas cleanups was acquired like the example 9 except no using a nitric-acid gallium.
- [0060] (Example 7 of comparison) The catalyst for exhaust air gas cleanups was acquired like the example 10 except not using a nitric-acid gallium.
- [0061] (Example 8 of comparison) The catalyst for exhaust air gas cleanups was acquired like the example 11 except

not using a nitric-acid gallium.

[0062] (Example 9 of comparison) The catalyst for exhaust air gas cleanups was acquired like the example 12 except not using a nitric-acid gallium.

[0063] (Example 10 of comparison) Instead of the barium acetate, the catalyst for exhaust air gas cleanups was acquired like the example 1 of comparison except using the mixed-water solution of a barium nitrate and a nitric-acid yttrium. The contents of the yttrium in the support concerned were 0.2mol/L.

[0064] About the catalyst of the above-mentioned examples 1-14 and the examples 1-10 of comparison, the catalyst composition is shown in Table 1.

[0065]

[Table 1]

	複合酸化物組成 (モル比)									吸 収 材 (モル/L)					貴金属	
	Al ₂ O ₃	Ga ₂ O ₃	In ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	K	Ca	Ca	Sr	Ba	K	Ca	Ca	Sr	Ba	Y	Pd
実施例 1	80	20	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.3	—	2.0
実施例 2	80	—	20	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.3	—	2.0
実施例 3	80	—	—	20	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.3	—	2.0
実施例 4	80	20	—	—	—	—	—	—	—	0.3	—	—	—	—	—	2.0
実施例 5	80	20	—	—	—	—	—	—	—	—	0.3	—	—	—	—	2.0
実施例 6	80	20	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.3	—	—	—	2.0
実施例 7	80	20	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.3	—	—	2.0
実施例 8	80	15	—	—	5	—	—	—	—	—	—	—	—	0.3	—	2.0
実施例 9	80	15	—	—	—	5	—	—	—	—	—	—	—	0.3	—	2.0
実施例 10	80	15	—	—	—	—	5	—	—	—	—	—	—	0.3	—	2.0
実施例 11	80	15	—	—	—	—	—	5	—	—	—	—	—	0.3	—	2.0
実施例 12	80	15	—	—	—	—	—	—	5	—	—	—	—	0.3	—	2.0
実施例 13	95	5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.3	—	2.0
実施例 14	50	50	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.3	—	2.0
比較例 1	100	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.3	—	2.0
比較例 2	—	100	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.3	—	2.0
比較例 3	—	—	100	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.3	—	2.0
比較例 4	—	—	—	100	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.3	—	2.0
比較例 5	95	—	—	—	5	—	—	—	—	—	—	—	—	0.3	—	2.0
比較例 6	95	—	—	—	—	5	—	—	—	—	—	—	—	0.3	—	2.0
比較例 7	95	—	—	—	—	—	5	—	—	—	—	—	—	0.3	—	2.0
比較例 8	95	—	—	—	—	—	—	5	—	—	—	—	—	0.3	—	2.0
比較例 9	95	—	—	—	—	—	—	—	5	—	—	—	—	0.3	—	2.0
比較例 10	100	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.3	0.2	2.0

[0066] About the catalyst of the example of examination above-mentioned examples 1-14, and the examples 1-10 of comparison, the durability test was performed on condition that the following, and catalytic activity evaluation was performed.

(Durable conditions) The engine 4400cc exhaust air system was equipped with the catalyst, at 600 degrees C, it operated for 50 hours and durability was performed.

[0067] (Evaluation conditions) Catalytic activity evaluation equips the exhaust air system of an engine with a displacement of 2000 cc with various catalysts, and for 30 seconds is performed by A/F=14.6 (SUTOIKI state), it performs 1 cycle for 30 seconds by after that A/F=22 (RIN state), an average invert ratio is measured respectively, and the average invert ratio in these A/F=1.46 and the average invert ratio in A/F=22 are averaged. It considered as the total invert ratio. The method of computing an average invert ratio is as follows.

[0068]

[Equation 2]

$$\text{NOx平均転化率(\%)} = \frac{\text{触媒入口NOx量(g)} - \text{触媒出口NOx量(g)}}{\text{触媒入口NOx量(g)}} \times 100$$

The catalytic activity evaluation result obtained as a total invert ratio is shown in Table 2.

[0069]

[Table 2]

	NDx 浄化率 (%)
実施例 1	55
実施例 2	53
実施例 3	54
実施例 4	56
実施例 5	57
実施例 6	54
実施例 7	53
実施例 8	57
実施例 9	58
実施例 10	53
実施例 11	54
実施例 12	54
実施例 13	56
実施例 14	55
比較例 1	43
比較例 2	42
比較例 3	44
比較例 4	45
比較例 5	45
比較例 6	43
比較例 7	46
比較例 8	44
比較例 9	43
比較例 10	43

*** NOTICES ***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] M2 O3 (however, M shows at least one sort of elements chosen from the group which consists of a gallium, an indium, and an yttrium), and aluminum2 O3 Catalyst for exhaust air gas cleanups characterized by supporting at least one sort of elements chosen from the group which changes from alkali metal and alkaline earth metal to multiple-oxide support, and noble metals, and changing.

[Claim 2] M2 O3 (however, M shows at least one sort of elements chosen from the group which consists of a gallium, an indium, and an yttrium) which constitutes multiple-oxide support in the catalyst for exhaust air gas cleanups according to claim 1, and aluminum2 O3 A content ratio is a catalyst for exhaust air gas cleanups characterized by being M/aluminum=5 / 95 - 50/50 in a metallic element mole ratio.

[Claim 3] M2 O3 (however, M shows at least one sort of elements chosen from the group which consists of a gallium, an indium, and an yttrium), and aluminum2 O3 The catalyst for exhaust air gas cleanups characterized by supporting at least one sort of elements chosen from the group which changes from alkali metal and alkaline earth metal to the multiple-oxide support which consists of at least one sort of elements chosen from the group which consists of alkali metal and alkaline earth metal, and noble metals, and changing.

[Claim 4] M2 O3 (however, M shows at least one sort of elements chosen from the group which consists of a gallium, an indium, and an yttrium) which constitutes multiple-oxide support in the catalyst for exhaust air gas cleanups according to claim 3, and aluminum2 O3 The content ratio of at least one sort of elements chosen from the group which consists of alkali metal and alkaline earth metal is a catalyst for exhaust air gas cleanups characterized by being M/aluminum / alkali metal, and/or alkaline-earth-metal =5/95/0.1-50/50/32 in a metallic element mole ratio.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-93795

(P2000-93795A)

(43) 公開日 平成12年4月4日 (2000. 4. 4)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テ-マ-ト (参考)

B 0 1 J 23/62

B 0 1 J 23/62

Z 4 G 0 6 9

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平10-264710

(22) 出願日 平成10年9月18日 (1998. 9. 18)

(71) 出願人 000003997

日産自動車株式会社

神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地

(72) 発明者 上條 元久

神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産
自動車株式会社内

(72) 発明者 山本 伸司

神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産
自動車株式会社内

(74) 代理人 100059258

弁理士 杉村 暁秀 (外8名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 排気ガス浄化用触媒

(57) 【要約】

【課題】 アルカリ金属やアルカリ土類金属のNO_x 吸収材が有効に機能し、従来の触媒では十分な活性を示さなかったリーン雰囲気下におけるNO_x 浄化性能を向上させることができる排気ガス浄化用触媒を提供するにある。

【解決手段】 M₂ O₃ (但し、Mはガリウム、インジウム及びイットリウムから成る群より選ばれる少なくとも1種の元素を示す) と Al₂ O₃ との複合酸化物担体に、アルカリ金属及びアルカリ土類金属から成る群より選ばれる少なくとも1種の元素と、貴金属とが担持されて成る。また、M₂ O₃ (但し、Mはガリウム、インジウム及びイットリウムから成る群より選ばれる少なくとも1種の元素を示す) と Al₂ O₃ と、アルカリ金属及びアルカリ土類金属から成る群より選ばれる少なくとも1種の元素とから成る複合酸化物担体に、アルカリ金属及びアルカリ土類金属から成る群より選ばれる少なくとも1種の元素と、貴金属とが担持されて成る。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 M_2O_3 （但し、Mはガリウム、インジウム及びイットリウムから成る群より選ばれる少なくとも1種の元素を示す）と Al_2O_3 との複合酸化物担体に、アルカリ金属及びアルカリ土類金属から成る群より選ばれる少なくとも1種の元素と、貴金属とが担持されて成ることを特徴とする排気ガス浄化用触媒。

【請求項2】 請求項1記載の排気ガス浄化用触媒において、複合酸化物担体を構成する M_2O_3 （但し、Mはガリウム、インジウム及びイットリウムから成る群より選ばれる少なくとも1種の元素を示す）と、 Al_2O_3 との含有比率は、金属元素モル比で $M/Al = 5/95 \sim 50/50$ であることを特徴とする排気ガス浄化用触媒。

【請求項3】 M_2O_3 （但し、Mはガリウム、インジウム及びイットリウムから成る群より選ばれる少なくとも1種の元素を示す）と Al_2O_3 と、アルカリ金属及びアルカリ土類金属から成る群より選ばれる少なくとも1種の元素とから成る複合酸化物担体に、アルカリ金属及びアルカリ土類金属から成る群より選ばれる少なくとも1種の元素と、貴金属とが担持されて成ることを特徴とする排気ガス浄化用触媒。

【請求項4】 請求項3記載の排気ガス浄化用触媒において、複合酸化物担体を構成する M_2O_3 （但し、Mはガリウム、インジウム及びイットリウムから成る群より選ばれる少なくとも1種の元素を示す）と Al_2O_3 と、アルカリ金属及びアルカリ土類金属から成る群より選ばれる少なくとも1種の元素の含有比率は、金属元素モル比で $M/Al/アルカリ金属及び/又はアルカリ土類金属 = 5/95/0.1 \sim 50/50/32$ であることを特徴とする排気ガス浄化用触媒。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ガソリン及びディーゼル自動車及びボイラー等の内燃機関から排出される排気ガス中の炭化水素（HC）、一酸化炭素（CO）及び窒素酸化物（ NO_x ）を浄化する排気ガス浄化用触媒に関し、特に酸素過剰雰囲気下での NO_x の浄化性能に優れる排気ガス浄化用触媒に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、石油資源の枯渇問題及び地球温暖化問題の関点から、低燃費自動車の実現が期待されており、特にガソリン自動車に対しては希薄燃焼自動車の開発が望まれている。希薄燃焼自動車においては、希薄燃焼走行時の排気ガス雰囲気は、理論空燃状態（以下、「ストイキ状態」と称す）に比べて酸素過剰雰囲気（以下、「リーン雰囲気」と称す）となる。リーン雰囲気において、従来の三元触媒を適応させた場合には、過剰な酸素の影響から NO_x 浄化作用が不十分となるといった問題があった。このため酸素過剰雰囲気下においても NO

を浄化できる触媒の開発が望まれていた。

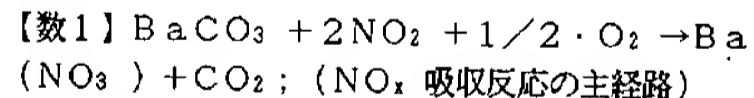
【0003】従来より、リーン雰囲気下における NO_x 浄化性能を向上させる触媒は種々提案されており、大別して二種類ある。一つは排気ガス中のHCを還元剤として NO_x を還元浄化するものであり、もう一つはリーン雰囲気下で NO_x を吸収し、ストイキ状態あるいは燃料過剰（リッチ）雰囲気下で NO_x を浄化するものである。

【0004】前者の代表的なものとしては、例えば特開昭63-100919号公報に、銅（Cu）をゼオライトに担持した触媒が開示されている。

【0005】一方、後者の代表的なものには、例えば特開平5-168860号公報に開示されているような、ランタン等を白金（Pt）に担持させてランタンを NO_x 吸収材として用いている触媒がある。

【0006】しかし上記特開平5-168860号公報に開示された触媒は、 NO_x 吸収能力が不十分であるという問題があり、かかる問題を解決する目的で、例えば特開平5-261287号公報、特開平5-317652号公報及び特開平6-31139号公報にアルカリ金属やアルカリ土類金属を用いる排気ガス浄化用触媒が開示されている。また、特開平6-142458号公報及び特開平6-262040号公報には、アルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類金属、鉄属金属を含有する排気ガス浄化用触媒が開示されている。

【0007】さらに、特開平7-135510号公報には、まず担体であるアルミナに希土類元素から選ばれる少なくとも1種の元素を担持し、この後、 NO_x 吸収材であるアルカリ土類金属を担持する方法が開示されている。この場合、先に担持した希土類元素とアルミナとが希土類アルミネートを生成することにより、後から担持されたアルカリ土類金属とアルミナが、 NO_x 吸収反応に不活性なバリウムアルミネートに代表されるアルカリ土類金属とアルミナとの複合酸化物の生成を抑制し、次の数1



に示される、 NO_x 吸収反応にとって重要な化学形態であるアルカリ土類金属炭酸塩の減少を抑制する。

【0008】また、WO93/07363号公開公報には、イットリウム等を吸収材として担持した場合が開示されている。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】しかし、希土類元素と複合酸化物化したアルミナにアルカリ土類金属を担持した場合でも、Ba等の NO_x 吸収材とアルミナとの複合化を十分抑えることができず、上記数1に示す NO_x 吸収反応の主経路が半減し、 NO_x 吸収量低下が起きる問題が残る。これは、アルカリ金属及びアルカリ土類金属が希土類元素に比べ、アルミナと複合化しやすい性質を

持つためと考えられる。

【0010】従って、本発明の目的は、アルカリ金属やアルカリ土類金属の NO_x 吸収材が有効に機能し、従来の触媒では十分な活性を示さなかったリーン雰囲気下における NO_x 浄化性能を向上させることが排気ガス浄化用触媒を提供するにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決するために研究した結果、 NO_x 吸収材を担持する担体として、Ga、In及びYから成る群より選ばれる少なくとも1種の元素の酸化物とアルミナを含む複合酸化物担体を用いることにより、リーン雰囲気下での NO_x 吸収能を向上させることを見だし、本発明に到達した。

【0012】請求項1記載の排気ガス浄化用触媒は、 M_2O_3 （但し、Mはガリウム、インジウム及びイットリウムから成る群より選ばれる少なくとも1種の元素を示す）と Al_2O_3 との複合酸化物に、アルカリ金属及びアルカリ土類金属から成る群より選ばれる少なくとも1種の元素と、貴金属とが担持されて成ることを特徴とする。

【0013】請求項2記載の排気ガス浄化用触媒は、請求項1記載の排気ガス浄化用触媒において、複合酸化物担体を構成する M_2O_3 （但し、Mはガリウム、インジウム及びイットリウムから成る群より選ばれる少なくとも1種の元素を示す）と、 Al_2O_3 との含有比率が、金属元素モル比で $\text{M}/\text{Al}=5/95\sim50/50$ であることを特徴とする。

【0014】請求項3記載の排気ガス浄化用触媒は、 M_2O_3 （但し、Mはガリウム、インジウム及びイットリウムから成る群より選ばれる少なくとも1種の元素を示す）と Al_2O_3 と、アルカリ金属及びアルカリ土類金属から成る群より選ばれる少なくとも1種の元素とから成る複合酸化物担体に、アルカリ金属及びアルカリ土類金属から成る群より選ばれる少なくとも1種の元素と、貴金属とが担持されて成ることを特徴とする。

【0015】請求項4記載の排気ガス浄化用触媒は、請求項3記載の排気ガス浄化用触媒において、複合酸化物を構成する M_2O_3 （但し、Mはガリウム、インジウム及びイットリウムから成る群より選ばれる少なくとも1種の元素を示す）と Al_2O_3 と、アルカリ金属及びアルカリ土類金属から成る群より選ばれる少なくとも1種の元素の含有比率が、金属元素モル比で $\text{M}/\text{Al}/\text{アルカリ金属及び又はアルカリ土類金属}=5/95/0.1\sim50/50/32$ であることを特徴とする。

【0016】

【発明の実施の形態】本発明の第1発明の排気ガス浄化用触媒においては、 $\text{M}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ （但し、Mはガリウム（Ga）、インジウム（In）及びイットリウム（Y）から成る群より選ばれる少なくとも1種の元素

を示す）で表わされる複合酸化物を、貴金属及び NO_x 吸収材の担体として用いる。 Ga_2O_3 、 In_2O_3 及び Y_2O_3 から成る群より選ばれる少なくとも1種の酸化物は、 Al_2O_3 と複合化して用いられることにより、 NO_x 吸収材とアルミナとが、バリウムアルミネート等に代表される NO_x 吸収反応に不活性な複合酸化物となることを抑制できる。即ち、アルカリ金属やアルカリ土類金属とアルミナとの複合酸化物の生成を抑制することができ、前記数1に示した反応経路を確保し、十分な NO_x 吸収能を得ることができる。

【0017】 M_2O_3 と Al_2O_3 と混合比率は、金属元素のモル比で $5/95\sim50/50$ の範囲が好ましい。 M/Al が $5/95$ より少ないと、 NO_x 吸収材とアルミナとの固溶を防ぐことができず、 NO_x 吸収能が低下し、一方 $50/50$ を超えると、担持される NO_x 吸収材の結晶粒子の分散性が悪化し、 NO_x 吸収能が低下する。

【0018】また、本発明の第2発明の排気ガス浄化用触媒においては、 M_2O_3 （但し、MはGa、In及びYから成る群より選ばれる少なくとも1種の元素を示す）と、 Al_2O_3 と、アルカリ金属及びアルカリ土類金属から成る群より選ばれる少なくとも1種の元素とから成る複合酸化物を、貴金属及び NO_x 吸収材の担体として用いる。このような複合酸化物を貴金属及び NO_x 吸収材を担持する担体として用いることにより、アルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属が担体と複合化し、 NO_x を吸収する機能が失われる事を防止する。

【0019】 M_2O_3 と Al_2O_3 とアルカリ金属及びアルカリ土類金属との混合比率は、金属元素のモル比で $5/95/0.1\sim50/50/32$ の範囲であることが好ましい。 $\text{M}/\text{Al}/\text{アルカリ金属及び又はアルカリ土類金属}$ が上記範囲未満だとアルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属が原子レベルで分散してしまい、（アルミナ）担体との複合化防止効果が十分得られない。また上記範囲を超えるとアルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属が担体上に固定化せず、アルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属が単独粒子を形成してしまい、十分な吸収作用が得られない。

【0020】上記複合酸化物を構成するアルカリ金属及びアルカリ土類金属としては、リチウム、カリウム、ナトリウム、ルビジウム、セシウム、ベリウム、マグネシウム、カルシウム及びストロンチウム、バリウムから成る群より選ばれる少なくとも1種を用いることができる。このようにアルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属を複合酸化物担体中に含有させることにより、貴金属により気相の NO_x を酸化して生成した NO_3 を、アルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属上へ速やかに吸収保持することが可能となる。

【0021】このような担体としての複合酸化物は、排気ガス浄化用触媒1Lあたり、20～300g含有され

ることが、排出される NO_x を十分吸収保持するための NO_x 吸収材を触媒に担持させる点から好ましい。

【0022】また、 NO_x 吸収材として上記複合酸化物に担持されるアルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属は、貴金属の酸化作用により、気相の NO_x から生成した、気相では不安定な NO_3 を、表面に吸着保持するが、ガリウムもしくはインジウム等の作用により、アルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属がアルミナと複合化して NO_3 の保持能力を失うことがないという作用を有する。

【0023】使用できるアルカリ金属及びアルカリ土類金属は、リチウム、カリウム、ナトリウム、ルビジウム、セシウム、ベリウム、マグネシウム、カルシウム、バリウム及びストロンチウムから成る群より選ばれる少なくとも1種を用いることができる。その含有量は、排気ガス浄化用触媒1Lあたり0.1～130gであることが排出される NO_x を十分吸収、保持する点から好ましい。

【0024】更に上記担体に担持される貴金属としては、白金、パラジウム及びロジウムから成る群より選ばれる少なくとも1種が用いられる。かかる貴金属を担持することにより、気相の NO_x を、吸収材上で安定に固定できる NO_3 に酸化することができる。その含有量は、 NO_x 吸収能とストイキ時の三元触媒性能が得られれば特に限定されないが、排気ガス浄化用触媒1Lあたり0.1～20gが、 NO_x を酸化するために必要な触媒酸化活性の点から好ましい。

【0025】本発明の排気ガス浄化用触媒に用いる触媒調製用の金属原料化合物としては、硝酸塩、炭酸塩等の無機酸塩、アンモニウム塩、有機酸塩、ハロゲン化物、酸化物、ナトリウム塩、アンミン錯化合物等を組み合わせて使用することができるが、特に水溶性の塩を使用することが触媒性能を向上させる観点から好ましい。

【0026】本発明で用いられる M_2O_3 と Al_2O_3 との複合酸化物、又は M_2O_3 と Al_2O_3 とアルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属との複合酸化物の調製法としては、特殊な方法に限定されず、成分の著しい偏在を伴わない限り、公知の共沈法、ゾルーゲル法、含浸法等の種々の方法を用いることができる。

【0027】具体的にはまず、M金属の水溶性塩とアルミナ粉末とを混合して、M-アルミナ複合スラリーを、またはM金属の水溶性塩と、アルミナ粉末とアルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属の水溶性塩とを混合してM-アルカリ土類及び／又はアルカリ土類金属-アルミナ複合スラリーを調製し、このスラリーを触媒担体にコートする。

【0028】硝酸アルミニウムと異なり、アルミナゾル又はベーマイトアルミナを使用するため、沈殿を乾燥・焼成する際に、原料由来の NO_x や硝酸アンモニウムに対する排ガス・排水処理が著しく軽減される。

【0029】触媒担体としては、公知の触媒担体の中から適宜選択して使用することができ、例えば耐火性材料からなるモノリス構造を有するハニカム担体やメタル担体等が挙げられる。

【0030】この触媒担体の形状は、特に制限されないが、通常はハニカム形状で使用するが好ましく、このハニカム材料としては、一般に例えばセラミックス等のコーゼライト質のものが多く用いられるが、フェライト系ステンレス等の金属材料からなるハニカムを用いることも可能であり、更には触媒粉末そのものをハニカム形状に成形しても良い。触媒の形状をハニカム状とすることにより、触媒と排気ガスの触媒面積が大きくなり、圧力損失も抑えられるため自動車用等として用いる場合に極めて有利である。

【0031】水の除去は、例えば、蒸発乾固法やスプレードライヤー法等の公知の方法の中から適宜選択して行うことができる。本発明に用いる複合酸化物を得るためには、特に制限されないが、添加した元素が固溶した複合酸化物を形成し、また、貴金属を分散性よく担持するための大きな比表面積を得るため、スプレードライヤーで行うことが好ましい。更に、焼成は、添加した元素が固溶した複合酸化物を形成し、また、大きな比表面積を得るため、例えば600℃～1100℃で空气中及び／又は空気流通下で行うことが好ましい。

【0032】ハニカム材料に付着させる触媒成分コート層の量は、触媒成分全体のトータルで、触媒1L当り、50～400gが好ましい。触媒成分が多い程、触媒活性や触媒寿命の面からは好ましいが、コート層が厚くなりすぎると、 HC 、 CO 、 NO_x 等の反応ガスが拡散不良となるため、これらのガスが触媒に十分触媒できなくなり、活性に対する増量効果が飽和し、更にはガスの通過抵抗も大きくなってしまう。従って、コート層量は、上記触媒1L当り50g～400gが好ましい。

【0033】次いで、得られた前記触媒に、貴金属を担持するには、特殊な方法に限定されず、成分の著しい偏在を伴わない限り、公知の蒸発乾固法、沈殿法、含浸法、イオン交換法等の種々の方法を用いることができる。使用できる貴金属の化合物は、上記したように酸化物、酢酸塩、水酸化物、硝酸塩等の水溶性のものである。特に、イオン交換法や含浸法による場合、貴金属原料は水溶性塩であることから水溶液で用いられることが多いため、その水溶液に酸あるいは塩基を添加して、pHを調節することもできる。pHを調節することにより、更に、金属の担持状態も制御でき、耐熱性を確保できる。

【0034】本発明の貴金属を担持した複合酸化物の熱処理は、特に制限されないが、含浸・乾燥後、例えば400℃～700℃の範囲の温度で空气中及び／又は空気流通下で行うことが好ましい。

【0035】その後、アルカリ金属及び／又はアルカリ

土類金属を含浸担持させる。使用できるアルカリ金属及びアルカリ土類金属としては、リチウム、カリウム、ナトリウム、ルビジウム、セシウム、ベリウム、マグネシウム、カルシウム、バリウム及びストロンチウムから成る群より選ばれる少なくとも1種を用いることができる。また、使用できるアルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属の化合物は、上記したように、酸化物、酢酸塩、水酸化物、硝酸塩、炭酸塩等の水溶性のものである。これにより貴金属の近傍に塩基性元素であるアルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属を分散性良く担持することが可能となる。この際、アルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属の原料化合物を同時に、あるいは別個に含有させてもよい。

【0036】即ち、アルカリ金属化合物及び／又はアルカリ土類金属化合物からなる粉末の水溶液を、ウオッシュコート成分を担持した上記触媒に含浸し、乾燥し、次いで、空气中及び／又は空気流通下で200℃～600℃焼成するものである。これは、アルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属の原料化合物を一度低温で熱処理し酸化物形態でコート層中に含有させると、後に高温に曝されても複合酸化物を形成し難くなるからである。かかる焼成温度が、200℃未満だとアルカリ金属化合物及びアルカリ土類金属化合物が十分に酸化物形態となることができず、逆に600℃を越えると原料塩が急激に分解してしまい、担持がひび割れてしまうことがあるので好ましくない。

【0037】

【実施例】以下、本発明を実施例及び比較例により説明する。

(実施例1) 1重量%硝酸水溶液900gにベーマイトアルミナ10gを混合攪拌して得られたアルミナゾルと、活性 γ アルミナ粉末、硝酸ガリウム($Ga(NO_3)_3 \cdot nH_2O$)水溶液を磁性ボールミルに投入し、粉碎してガリウム-アルミナ複合スラリーを得た。当該スラリー固形分中に含まれる、アルミニウム及びガリウムの組成比は、金属元素モル比で80:20であった。このスラリー液をコージェライト質モノリス担体(1L, 400セル)に付着させ、400℃で1時間焼成してコート層重量100g/L担体を得た。

【0038】得られた担体に、硝酸パラジウム水溶液を含浸した後乾燥し、次いで空气中400℃で1時間の焼成を行った。焼成を行って得られた担体に、酢酸バリウム水溶液を含浸し、乾燥した後、空气中で400℃、1時間の焼成を行った。当該担体中のパラジウム、バリウムの含有量は、排気ガス浄化用触媒1Lあたり各々2.0g/L、0.3mol/Lであった。

【0039】(実施例2) 硝酸ガリウムの代わりに硝酸インジウム($In(NO_3)_3 \cdot nH_2O$)を使用すること以外は、実施例1と同様にして排気ガス浄化用触媒を得た。

【0040】(実施例3) 硝酸ガリウムの代わりに硝酸イットリウム($Y(NO_3)_3 \cdot nH_2O$)を使用すること以外は、実施例1と同様にして排気ガス浄化用触媒を得た。

【0041】(実施例4) 酢酸バリウム水溶液の代わりに、炭酸カリウム水溶液を使用すること以外は、実施例1と同様にして排気ガス浄化用触媒を得た。

【0042】(実施例5) 酢酸バリウム水溶液の代わりに、炭酸セシウム水溶液を使用すること以外は、実施例1と同様にして排気ガス浄化用触媒を得た。

【0043】(実施例6) 酢酸バリウム水溶液の代わりに、硝酸カルシウム水溶液を使用すること以外は、実施例1と同様にして排気ガス浄化用触媒を得た。

【0044】(実施例7) 酢酸バリウム水溶液の代わりに、硝酸ストロンチウム水溶液を使用すること以外は、実施例1と同様にして排気ガス浄化用触媒を得た。

【0045】(実施例8) 1重量%硝酸水溶液900gにベーマイトアルミナ10gを混合攪拌して得られたアルミナゾルと、活性 γ アルミナ粉末、硝酸ガリウム($Ga(NO_3)_3 \cdot nH_2O$)水溶液及び炭酸カルシウムを磁性ボールミルに投入し、粉碎してカリウム-ガリウム-アルミナ複合スラリーを得た。当該スラリー固形分中に含まれる、アルミニウム、ガリウム及びカリウムの組成比は、金属元素モル比で80:15:5であった。このスラリー液をコージェライト質モノリス担体(1L, 400セル)に付着させ、400℃で1時間焼成してコート層重量100g/Lの担体を得た。

【0046】得られた担体に、硝酸パラジウム水溶液を含浸、乾燥し、空气中で400℃、1時間の焼成を行った。更にこの担体に、酢酸バリウム水溶液を含浸し、乾燥した後、空气中で400℃、1時間の焼成を行った。当該担体中のパラジウム、バリウムの含有量は、排気ガス浄化用触媒1Lあたり各々2.0g/L、0.3mol/Lであった。

【0047】(実施例9) 炭酸カリウムの代わりに炭酸セシウムを使用すること以外は、実施例8と同様にして排気ガス浄化用触媒を得た。

【0048】(実施例10) 炭酸カリウムの代わりに硝酸カルシウムを使用すること以外は、実施例8と同様にして排気ガス浄化用触媒を得た。

【0049】(実施例11) 炭酸カリウムの代わりに硝酸ストロンチウムを使用すること以外は、実施例8と同様にして排気ガス浄化用触媒を得た。

【0050】(実施例12) 炭酸カリウムの代わりに硝酸バリウムを使用すること以外は、実施例8と同様にして排気ガス浄化用触媒を得た。

【0051】(実施例13) アルミニウムとガリウムの組成比を、モル比で95:5とする以外は、実施例8と同様にして排気ガス浄化用触媒を得た。

【0052】(実施例14) アルミニウムとガリウムの

組成比を、モル比で50:50とする以外は、実施例8と同様にして排気ガス浄化用触媒を得た。

【0053】(比較例1)硝酸ガリウムを使用しないこと以外は、実施例1と同様にして排気ガス浄化用触媒を得た。

【0054】(比較例2)1重量%硝酸水溶液900gにペーマイトアルミナ10gを混合攪拌して得られたアルミナゾルと、硝酸ガリウム(Ga_2O_3)粉末を磁性ボールミルに投入し、粉碎してカリウム-ガリウム-アルミナ複合スラリーを得た。このスラリー液をコーディエライト質モノリス担体(1L, 400セル)に付着させ、400℃で1時間焼成してコート層重量100g/L担体を得た。

【0055】得られた担体に、硝酸パラジウム水溶液を含浸、乾燥し、空气中で400℃、1時間の焼成を行った。更にこの担体に、酢酸バリウム水溶液を含浸し、乾燥した後、空气中で400℃、1時間の焼成を行った。当該担体中のパラジウム、バリウムの含有量は、排気ガス浄化用触媒1Lあたり各々2.0g/L、0.3mol/Lであった。

【0056】(比較例3)酸化ガリウムの代わりに酸化インジウム(In_2O_3)を使用する以外は、比較例2と同様にして排気ガス浄化用触媒を得た。

【0057】(比較例4)酸化ガリウムの代わりに酸化イットリウム(Y_2O_3)を使用する以外は、比較例2*

*と同様にして排気ガス浄化用触媒を得た。

【0058】(比較例5)硝酸ガリウムを使用しないこと以外は、実施例8と同様にして排気ガス浄化用触媒を得た。

【0059】(比較例6)硝酸ガリウムを使用しないこと以外は、実施例9と同様にして排気ガス浄化用触媒を得た。

【0060】(比較例7)硝酸ガリウムを使用しないこと以外は、実施例10と同様にして排気ガス浄化用触媒を得た。

【0061】(比較例8)硝酸ガリウムを使用しないこと以外は、実施例11と同様にして排気ガス浄化用触媒を得た。

【0062】(比較例9)硝酸ガリウムを使用しないこと以外は、実施例12と同様にして排気ガス浄化用触媒を得た。

【0063】(比較例10)酢酸バリウムの代わりに、硝酸バリウムと硝酸イットリウムの混合水溶液を使用すること以外は、比較例1と同様にして排気ガス浄化用触媒を得た。当該担体中のイットリウムの含有量は、0.2mol/Lであった。

【0064】上記実施例1~14及び比較例1~10の触媒について、その触媒組成を表1に示す。

【0065】

【表1】

	複合酸化物組成 (モル比)										吸 収 材 (モル/L)						貴金属	
	Al ₂ O ₃	Ga ₂ O ₃	In ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	K	Cs	Ca	Sr	Ba	K	Cs	Ca	Sr	Ba	Y	Pd		
実施例 1	80	20	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.3	—	2.0		
実施例 2	80	—	20	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.3	—	2.0		
実施例 3	80	—	—	20	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.3	—	2.0		
実施例 4	80	20	—	—	—	—	—	—	—	0.3	—	—	—	—	—	2.0		
実施例 5	80	20	—	—	—	—	—	—	—	—	0.3	—	—	—	—	2.0		
実施例 6	80	20	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.3	—	—	—	2.0		
実施例 7	80	20	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.3	—	—	2.0		
実施例 8	80	15	—	—	5	—	—	—	—	—	—	—	—	0.3	—	2.0		
実施例 9	80	15	—	—	—	5	—	—	—	—	—	—	—	0.3	—	2.0		
実施例10	80	15	—	—	—	—	5	—	—	—	—	—	—	0.3	—	2.0		
実施例11	80	15	—	—	—	—	—	5	—	—	—	—	—	0.3	—	2.0		
実施例12	80	15	—	—	—	—	—	—	5	—	—	—	—	0.3	—	2.0		
実施例13	85	5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.3	—	2.0		
実施例14	50	50	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.3	—	2.0		
比較例 1	100	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.3	—	2.0		
比較例 2	—	100	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.3	—	2.0		
比較例 3	—	—	100	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.3	—	2.0		
比較例 4	—	—	—	100	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.3	—	2.0		
比較例 5	95	—	—	—	5	—	—	—	—	—	—	—	—	0.3	—	2.0		
比較例 6	95	—	—	—	—	5	—	—	—	—	—	—	—	0.3	—	2.0		
比較例 7	95	—	—	—	—	—	5	—	—	—	—	—	—	0.3	—	2.0		
比較例 8	95	—	—	—	—	—	—	5	—	—	—	—	—	0.3	—	2.0		
比較例 9	95	—	—	—	—	—	—	—	5	—	—	—	—	0.3	—	2.0		
比較例10	100	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.3	0.2	2.0		

【0066】試験例

上記実施例1~14及び比較例1~10の触媒について、以下の条件で耐久試験を行ない触媒活性評価を行った。

※(耐久条件)エンジン4400ccの排気系に触媒を装着し、600℃で、50時間運転し、耐久を行った。

【0067】(評価条件)触媒活性評価は、排気量20

※5000ccのエンジンの排気系に各種触媒を装着し、A/

F=14.6 (ストイキ状態)で30秒間、その後A/F=2.2 (リーン状態)で30秒間の1サイクルを行い、各々平均転化率を測定し、このA/F=1.46の場合の平均転化率とA/F=2.2の場合の平均転化率と*

*を平均してトータル転化率とした。平均転化率の算出法は以下の通りである。

【0068】

【数2】

$$\text{NOx平均転化率(\%)} = \frac{\text{触媒入口NOx量(g)} - \text{触媒出口NOx量(g)}}{\text{触媒入口NOx量(g)}} \times 100$$

トータル転化率として得られた触媒活性評価結果を表2に示す。

【0069】

【表2】

	NOx 浄化率 (%)
実施例 1	55
実施例 2	53
実施例 3	54
実施例 4	58
実施例 5	57
実施例 6	54
実施例 7	53
実施例 8	57
実施例 9	58
実施例 10	53
実施例 11	54
実施例 12	54
実施例 13	56
実施例 14	55
比較例 1	43
比較例 2	42
比較例 3	44
比較例 4	45
比較例 5	45
比較例 6	43
比較例 7	46
比較例 8	44
比較例 9	43
比較例 10	43

※【0070】比較例に比べ、実施例は、触媒活性が高く、後述する本発明の効果を確認することができる。

10 【0071】

【発明の効果】本発明の排気ガス浄化用触媒は、特定の複合酸化物を用いることにより、NO_x 吸収材とアルミナが、バリウムアルミネートに代表されるNO_x 吸収反応に不活性な複合酸化物となることを抑制し、十分なNO_x 吸収能、特にリーン雰囲気下における十分なNO_x 浄化能を得ることができる。

20

30

40

※

フロントページの続き

Fターム(参考) 4G069 AA03 AA08 BA01A BA01B
BA13B BB06A BB06B BC01A
BC03B BC06B BC08A BC09B
BC12B BC13B BC17A BC17B
BC18A BC18B BC32A BC33A
BC40A BC40B BC69A BC72B
CA02 CA03 CA09 DA05 FA02
FA03 FB15